

·研究简报·

二维核磁共振法研究线型聚乙二醇与树枝状聚苜醚形成的三嵌段共聚物*

段学欣 袁 飞 温笑菁 杨 森 林 海 孙平川 何炳林 王 维**

(吸附与分离功能高分子国家重点实验室 南开大学高分子研究所 天津 300071)

关键词 杂化嵌段共聚物, 二维核磁, 树枝状聚苜醚, 线型聚乙二醇

嵌段共聚物是由几个不同的高分子链段通过化学键相连所构成的. 在合成方法上一般是通过几类不同的活性聚合, 调控单体的加料次序或者通过不同的大分子链段末端的反应活性点偶联而成^[1-3]. 所形成的化学键将嵌段共聚物中不相溶的几段相连, 于是在特定的条件下就产生了微相分离的现象, 继而可以在 10 ~ 100 nm 尺度范围内形成各种各样的微区结构^[4,5]. 在过去的几十年里, 研究的重点是认定嵌段共聚物的微区结构和研究微相分离的动力学, 已发表了大量重要的结果, 至今仍然是高分子科学中的热门课题.

非常重要的一点是, 正是由于不同的高分子链段之间化学键的存在才导致嵌段共聚物具备独特的性能以及多变的微区结构. 因此, 通过实验手段证实链段间的化学键的存在是表征嵌段共聚物形成的关键. 同时, 由于嵌段共聚物中各个高分子链段的分子量一般很大, 而链段间化学键的数目又非常有限, 所以通过实验手段直接检测这些化学键的存在有一定的困难. 从所掌握的知识来看, 尽管通过活性聚合或者不同链段间的偶联来合成嵌段共聚物的方法已经得到了广泛的认可, 但是通过实验手段来直接检测嵌段共聚物中各个高分子链段间化学键存在的报道还非常有限. 文献中所报道的常用的方法是通过非直接的体积排除色谱(SEC)检测到高分子分子量的增加或者通过显微镜以及散射技术来观察生成物所形成的微区结构并与参加反应前的高分子或者它们的混合物做对比, 进而得出嵌段共聚物形成的结论. 为此我们认为如果能够通过检测嵌段共聚物不同链段间的

化学键的存在来证明嵌段共聚物的形成是更有意义的.

本文主要报道我们通过检测分子水平的信息来揭示嵌段共聚物中存在着连接不同嵌段的化学键, 从而可以证明嵌段共聚物的形成. 所选用的嵌段共聚物是一种 ABA 形的具有双亲性的三嵌段共聚物, 中间一段为亲水的线型的聚乙二醇(PEG), 另外一段为亲油的树枝状聚苜醚(PBE)^[6-10]. 这种嵌段共聚物的合成是由聚乙二醇末端的羟基与聚苜醚活性点上的苜溴基团通过 Williamson 成醚反应偶联得到. 由于聚乙二醇段分子量较大而且具有复杂的链缠结特性, 同时在反应活性点上的反应基团数目有限, 因此需要直接的证据来证明通过传统的 Williamson 成醚反应是有效地用于制备嵌段共聚物的方法.

1 实验样品的制备

本研究所使用的 ABA 型嵌段共聚物由本实验室合成. 首先按照文献[11]合成了在树枝状顶点含有溴的二代溴化聚苜醚, 标记为[G2]-Br. 然后再通过 Williamson 成醚反应^[6], 将[G2]-Br 与两端含有羟基的 PEG 偶和, 得到 ABA 型嵌段共聚物标记为 G2-PEG-G2. 反应中使用[G2]-Br 和 PEG ($\bar{M}_n = 14000$ g/mol) 的摩尔比略大于 2:1, 产品的提纯是将所得粗产物过滤后, 以四氢呋喃溶解向丙酮/甲醇(3:1)的溶剂中沉淀, 之后再次在庚烷中沉淀得到.

图 1 中显示的是一个这类三嵌段共聚物的典型结构, 两个为二阶的树状聚苜醚分别连结在中间线型的聚乙二醇两端.

* 2004-02-27 收稿, 2004-04-14 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 20244004, 20274020); ** 通讯联系人

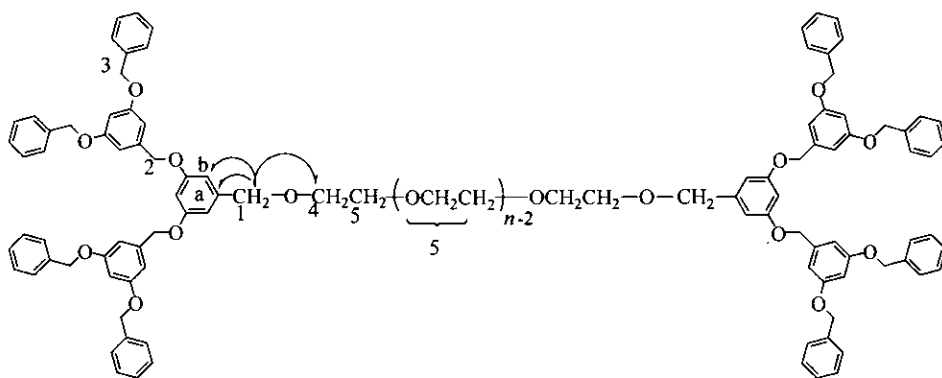


Fig. 1 Chemical structure of the triblock copolymer composed two G-2 dendrons with a linear PEG block

这类嵌段共聚物最令人感兴趣的特性是,共聚物的两端与中间在拓扑学结构及化学性质等方面存在明显的差异.从图中可以清楚地看到,嵌段共聚物的形成是通过一个醚键分别连接 PBE 末端以及 PEG 末端的亚甲基.因此证明了这个醚键的存在同时就是证明了这个嵌段共聚物的形成.为了使说明更加方便,本文采用数字 1~5 标记所有具有不同的化学环境的亚甲基($-\text{CH}_2-$),同时用 3 个箭头分别代表可能的 $^2J_{\text{CH}}$ 和 $^3J_{\text{CH}}$ 的质子-碳耦合.

2 NMR 实验条件

一维 ^1H (400.03 MHz)和 ^{13}C (100.60 MHz)以及二维(2D)NMR 波谱通过 Varian UNITYplus 400 型核磁共振仪得出.实验中采用 5 mm 的双共振梯度场探头 Indirect 探针和可切换(Switchable)探针. ^1H 和 ^{13}C 波谱的扳倒角为 45° ,驰预时间分别为 2 s 和 4 s,同时采用 CDCl_3 作为溶剂和内标.所有的实验均在室温下完成.

二维 ^1H - ^{13}C 相关实验通过异核多量子相关(HMQC)异核多键相关(HMBC)脉冲序列记录得到.关于这些核磁共振技术更详细的报道可以参见文献[12]和[13].HMQC 实验中, $\text{C}-\text{H}$ 耦合常数取 140 Hz,同时在采样期去耦;HMBC 实验中, $\text{C}-\text{H}$ 耦合常数取 6 Hz,在采样期没有去耦.2D NMR 波谱在 t_2 时间内采样 2048 个点, t_1 期间内的步进数取 256.HMQC 和 HMBC 实验的采样次数分别为 28 和 100 次. ^1H 和 ^{13}C 波谱的谱宽各为 3.3 kHz 和 17.2 kHz,所有的 2D NMR 波谱试验的驰预时间均为 3 s,HMQC 和 HMBC 实验的典型时间各为 16 和 26 h.

3 一维 ^1H 和 ^{13}C 核磁共振分析

Fréchet 以及他的合作者已经报道过这一类

嵌段共聚物的 ^1H -NMR 以及 ^{13}C -NMR 谱并对大部分的信号进行了归属^[6].本文重点观察 ^1H -NMR 中化学位移在 $\delta = 3 \sim 5.5$ (图 2a)以及 ^{13}C -NMR 中化学位移在 $\delta = 65 \sim 75$ (图 2b)范围内的信号,这是因为嵌段共聚物中所有亚甲基的质子和碳信号出现在这个范围内.这两个谱图中峰位标记的序号与图 1 的标记相同.

根据 Fréchet 以及他的合作者的归属,在 ^1H -NMR 中, $\delta = 4.50, 4.96$ 和 5.03 处出现的峰(标记为 1,2,3)对应于图 1 中 1,2,3 号亚甲基中的质子,它们的峰面积比为 1:2:4,与结构式中的氢数之比相吻合.这些结果都证明在我们的样品中存在二阶聚苄醚(PBE).同时 1 号亚甲基与溴集团相连时, ^1H 信号出现在 $\delta = 4.00$,现在移动到 $\delta = 4.50$ 处,这就说明通过 Williamson 偶合反应后溴集团已经离去.在所有的亚甲基的质子信号中,由于聚乙二醇的分子量很大,所以出现在 $\delta = 3.64$ 处的 5 号亚甲基的质子信号最强,而出现在 $\delta = 3.47$ 和 3.81 处两个较弱的信号是 5 号亚甲基的卫星峰.在 ^1H -NMR 中无法得到聚乙二醇末端的 4 号亚甲基中的质子信号,这可能是因为来自于聚乙二醇内部 5 号亚甲基信号过强掩盖了 4 号亚甲基的信号.最后,需要指出 1 号峰和 5 号峰的面积比为 1:340,从而算出我们使用的聚乙二醇的数均分子量为 $\bar{M}_n = 14000$.

在 ^{13}C -NMR 谱中, $\delta = 73.2, 70.2, 70.6, 69.5$ 和 70.6 处出现的峰对应于图 1 中 1~5 号亚甲基中的碳^[6].这些峰位的归属基本上同文献[6]报道的相同.唯一的不同是在 1 号亚基的 ^{13}C 信号的归属,观测的结果是它出现在 $\delta = 73.1$ 而不是文献[6]所报道的 $\delta = 66.5$.在含有末端是二阶羟基的树状聚苄醚($[\text{G}_2]-\text{OH}$)的 ^{13}C -NMR 中可以观察到

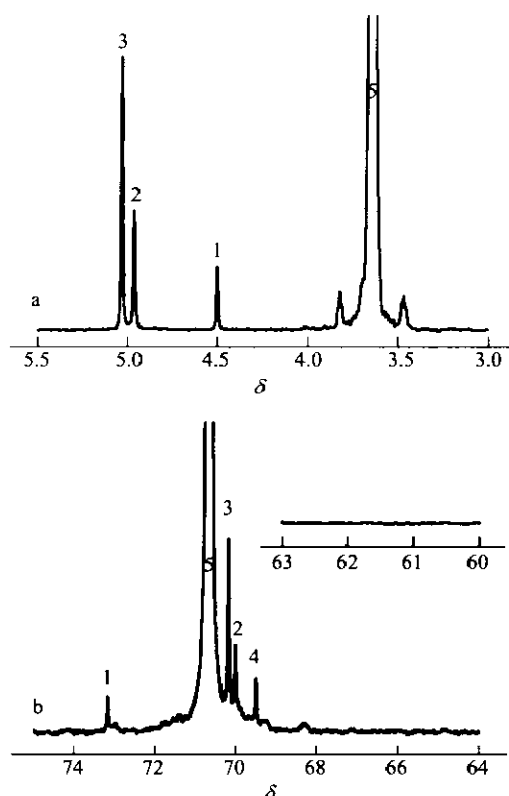


Fig. 2 (a) ^1H -NMR spectrum in the range $\delta = 3 \sim 5.5$ and (b) ^{13}C -NMR spectrum in the range $\delta = 64 \sim 75$. These signals are related to the protons and carbons of all CH_2 groups in the block copolymer

$\delta = 65.5$ 处的信号,然而我们发现偶合反应后在 $\delta = 65.5$ 处的 ^{13}C 信号完全消失,参见图 2(b).出现这样一个 $\delta = 7.6$ 的化学位移应该是由连接 1 号亚甲基的 $-\text{OH}$ 变为电负性较高的 $-\text{OR}$ 集团所致.实际上,偶合反应前后,聚乙二醇末段 4 号亚甲基中的 ^{13}C 信号同样从 $\delta = 61.8$ 变为 $\delta = 69.5$,移动了 $\delta = 7.7$.由于 1 号亚甲基的位置决定着醚键的形成,我们采用了二维 ^1H - ^{13}C HMQC 的方法进一步验证 $\delta = 73.1$ 处信号的归属.

4 二维 HMQC 和 HMBC 核磁共振分析

一维的 ^1H 和 ^{13}C 核磁共振波谱(NMR)技术已被广泛地用来证明嵌段共聚物的生成.本研究使用二维 ^1H - ^{13}C 异核多量子相关以及二维 ^1H - ^{13}C 异核多键相关核磁共振技术作为表征手段^[12-14].与一维核磁共振技术相比,二维的 HMQC 可以分别提供准确的核磁共振信号的归属,更为有意义的是二维的 HMBC 可以通过质子信号与碳信号的耦合来直接证明经过偶联反应后嵌段共聚物各段之间化学键的形成.

为了更清楚地说明问题,本文选用了整个谱

图中的一部分进行放大,这样可以避开信号很强的 5 号亚甲基的干扰.图 3 是对 ^1H $\delta = 3.8 \sim 5.4$ 和 ^{13}C $\delta = 67 \sim 75$ 放大的 HMQC 图.

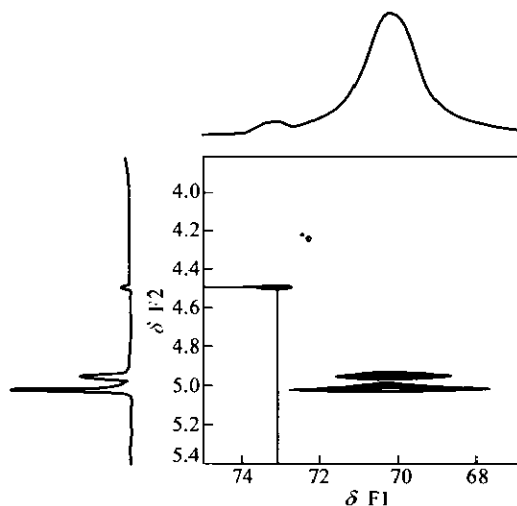


Fig. 3 Enlarged ^1H - ^{13}C HMQC spectrum in the regions of ^1H $\delta = 3.8 \sim 5.4$ and ^{13}C $\delta = 67 \sim 75$

在这张图中可以看到 3 个典型的亚甲基基团中碳氢的相关信息,通过 $\delta = 4.5$ 与 $\delta = 73.1$ 交叉点的信号(图中实线描出的部分),可以充分证明我们前面的归属, ^{13}C -NMR 中化学位移 $\delta = 73.1$ 来源于聚苜醚端基的 1 号亚甲基.另外两个交叉点显示质子信号 $\delta = 4.96$ 和 5.03 ,以及碳信号 $\delta = 70.2$ 和 70.6 ,分别对应 2 号和 3 号亚甲基.

为了证明 1 号亚甲基和 2 号亚甲基间醚键的形成,我们采用了非去偶技术的二维 ^1H - ^{13}C HMBC 的方法.在这种条件下,可以检测到 1 号亚甲基的两个质子同 2 号亚甲基的碳原子以及相连苯环中两个碳原子 a 和 b(参见图 1)的 ^1H - ^{13}C 偶合.这种偶合方式在图 1 中以三个圆弧箭头显示出来.图 4 是对 ^1H $\delta = 4.2 \sim 4.8$ 和 ^{13}C $\delta = 60 \sim 150$ 放大的 HMBC 图.

明显的,对应着 ^1H 轴 $\delta = 4.5$ (1 号亚甲基)处,在 ^{13}C 轴上找到 3 个交叉点,它们分别出现在 $\delta = 69.5, 106.6, 140.9$. 69.5 对应着聚乙二醇中 4 号亚甲基的碳原子,而 $\delta = 106.6$ 和 140.9 分别对应着聚苜醚中苯环的碳原子 b 和 a^[6].表明 1 号亚甲基中的质子可以与这些碳原子发生 $^2J_{\text{CH}}$ 或 $^3J_{\text{CH}}$ 偶合.换句话说,这些碳原子通过化学键相连.在这样的实验条件下, ^1H - ^{13}C HMBC 技术检测的极限是 3 个化学键以内.图 4 中只含有一个代表 1 号亚甲基中的质子与聚乙二醇末端 4 号亚

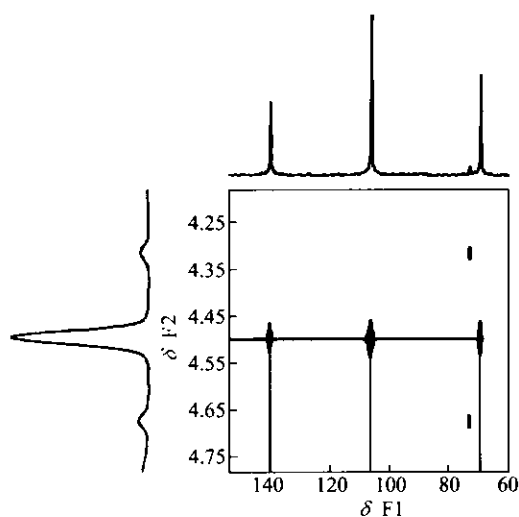


Fig. 4 Enlarged ^1H - ^{13}C HMBC spectrum in the regions of ^1H $\delta = 4.2 \sim 4.8$ and ^{13}C $\delta = 60 \sim 150$

甲基的 $^3J_{\text{CH}}$ 耦合的交叉点,同时考虑到 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ 是聚乙二醇的重复单元,因此可以很

合理的推导出有其它原子(在这里是氧原子)将两个亚甲基相连,于是证明了在偶合反应中嵌段共聚物的两端形成了一个醚键.除了前面已经讨论过的三个交叉峰外,在 $\delta = 73.1$ 处的 ^{13}C 信号出现两个小的交叉峰,这两个成对出现的交叉峰代表 1 号亚甲基中的两个质子与其碳原子相关.这是由于没有采用去偶技术所导致的峰的分裂,偏离 ^1H $\delta = 4.5$ 信号 ± 0.18 (等于 $\pm 0.144/2$ Hz).以上分析表明,样品中聚乙二醇段与聚苄醚段通过醚键形成嵌段共聚物.

总之,本文采用了二维 ^1H - ^{13}C HMQC 以及二维 ^1H - ^{13}C HMBC 技术来研究由 G2-Fréchet 型的树枝状聚苄醚和线型聚乙二醇分子形成的 ABA 型嵌段共聚物.结果充分证实了通过 Williamson 偶合反应在聚苄醚段和聚乙二醇段之间所形成了醚键.为从分子水平揭示嵌段共聚物的形成提供了有效的方法和直接的证据.

REFERENCES

- 1 Noshay A, McGrath J E. Block Copolymers, Overview and Critical Survey. New York: Academic Press, 1977. 30 ~ 48
- 2 Hadjichristidis N, Paspas S, Floudas G. Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties, and Application. New York: John Wiley and Sons, 2003. 3 ~ 126
- 3 Lodge T P. Macromol Chem Phys, 2003, 204: 265 ~ 273
- 4 Bates F S, Fredrickson G H. Annu Rev Phys Chem, 1990, 41: 525 ~ 557
- 5 Hamley I W. The Physics of Block Copolymers. Oxford: Oxford University Press, 1998. 24 ~ 108
- 6 Gitsov I, Wooley K L, Fréchet J M J. Angew Chem, Int Ed Engl, 1992, 31: 1200 ~ 1202
- 7 Gitsov I, Wooley K L, Hawker C J, Ivanova P T, Fréchet J M J. Macromolecules, 1993, 26: 5621 ~ 5627
- 8 Gitsov I, Fréchet J M J. Macromolecules, 1993, 26: 6536 ~ 6546
- 9 Gitsov I, Fréchet J M J. J Am Chem Soc, 1996, 118: 3785 ~ 3786
- 10 Yu D, Vladimirov N, Fréchet J M J. Macromolecules, 1999, 32: 5186 ~ 5192
- 11 Hawker C J, Fréchet J M J. J Am Chem Soc, 1990, 112: 7638 ~ 7647
- 12 Bax A, Griffey R H, Hawkins B L. J Am Chem Soc, 1986, 105: 7188 ~ 7190
- 13 Bax A, Summers M F. J Am Chem Soc, 1986, 108: 2093 ~ 2094
- 14 Croasmun W R, Carlson R M K. Two-dimensional NMR Spectroscopy, Applications for Chemists and Biochemists. Second Edition. New York: VCH Publishers, Inc, 1994. 474 ~ 482

2D NMR EVIDENCE OF FORMATION OF TRIBLOCK COPOLYMERS OF COIL POLY(ETHYLENE GLYCOL) WITH TWO DENDRITIC POLY(BENZYL ETHER) BLOCKS

DUAN Xuexin, YUAN Fei, WEN Xiaojing, YANG Miao, LIN Hai, SUN Pingchuan,
HE Binglin, WANG Wei

(*State Key Laboratory of Functional Polymers for Adsorption and Separation and Institute of Polymer Chemistry,
College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071*)

Abstract Tri-block amphiphilic copolymers with hybrid architectures were synthesized by coupling linear poly(ethylene glycol) (PEG) and dendritic second-generation Fréchet-type poly(benzyl ether) (PBE) via the Williamson reaction (Gisotv, *et al.* *Angew Chem, Int Ed Engl*, 1992, 31: 1200 ~ 1202). Our experimental study shows that the powerful two-dimensional ^1H - ^{13}C heteronuclear multiple-quantum correlation (HMQC) and two-dimensional ^1H - ^{13}C heteronuclear multiple-bond correlation (HMBC) NMR techniques rather than the classical one-dimensional ^1H and ^{13}C -NMR methods can provide clear evidence to verify the formation of the tri-block copolymers. In our measurements HMQC and HMBC NMR techniques directly detected the signal of ether bonds bridged in-between PBE dendrons and PEG blocks, therefore, the formation of the block copolymers are evidently confirmed in molecular level. This work also provides a general method to exactly confirm the formation of block copolymers.

Key words Hybrid block copolymers, 2D-NMR, Poly(benzyl ether) dendrons, Poly(ethylene glycol)